Zur Kenntnis
des
Diphenylisodithiobiazolon.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
K. b. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt
von

Albert Spitta
aus Neumarkt, Oberpfalz.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Mai 1901.

ACAD.
FÜR BAT.
URL.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1902.

87

Referent und Dekan:
Professor Dr. Otto Fischer.

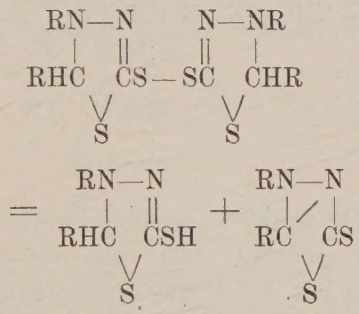
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

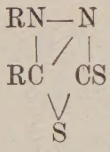
gewidmet.

Theoretischer Teil.

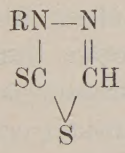
Bei der Spaltung der Thiobiazolondisulfide[1]) entstehen Verbindungen, die von M. Busch als „Isodithiobiazolone“ bezeichnet wurden. Der Prozess ihrer Bildung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Neben den, den Disulfiden entsprechenden Mercaptanen entstehen somit Biazolderivate, die sich von dem Ringsystem



abzuleiten schienen, das isomer ist dem der Dithiobiazolone

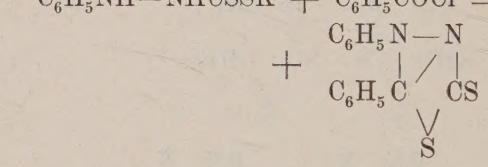


1) Berichte der chem. Gesellschaft 28; 2645.

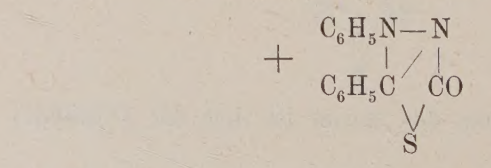
und dem deshalb der Name „Isodithiobiazolon“ beigelegt wurde.

Wie diese Körper einerseits unter dem Einfluss wässerigen Alkalis in Phenyldithiocarbazinsäure und Benzoësäure zerfallen, so gelingt es andererseits auch, dieselben aus den genannten Komponenten aufzubauen.

Durch Kondensation von Phenyldithiocarbazinsaurem Kali mit Benzoylchlorid erhält man z. B. das Diphenylisodithiobiazolon[1]).



Da diese Reaktion ziemlich leicht von statten geht, so lag der Gedanke nahe, ein analoges Ringsystem durch Behandeln des Phenylthiocarbazinsauren Kali mit Säurechloriden zu erhalten und zu einem Körper zu gelangen, der statt der CS-Gruppe eine Carbonylgruppe hätte. Der Prozess sollte sich in folgender Weise vollziehen:



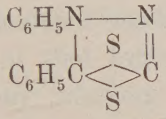
Die Versuche in dieser Richtung führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate, indem als Reaktionsprodukt teils Dibenzoylphenylhydrazin, teils unverändertes Ausgangsprodukt erhalten wurde.

---

1) Journal f. pr. Chemie, Bd. 60 S. 207.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Diphenylisodithiobiazolon gegenüber Jodalkyl, primären, sekundären und tertiären Aminen, liess die Vermutung aufkommen, dass die Konstitution des Diphenylisodithiobiazolon doch eine andere sei, als bisher angenommen wurde.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde bereits teilweise der Beweis für eine andere Konstitution erbracht und durch verschiedene Versuche nahe gelegt, dass der Schwefel der CS-Gruppe nicht doppelt an den Kohlenstoff, sondern je mit einer Valenz an jedes der beiden Kohlenstoffatome gebunden sein müsse entsprechend der Formel:



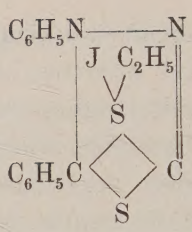
Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, die „Isodithiobiazolone“ näher zu studieren und eventuell weitere Beweise für die letztverzeichnete Konstitutionsformel zu erbringen.

Lässt man auf das Diphenylisodithiobiazolon Jod- oder Bromäthyl einwirken, Choräthyl wirkt nicht ein, so erhält man schön krystallisierende jod- und bromhaltige Produkte. Das Jod- und Bromatom der erhaltenen Verbindungen zeigt grosse Reaktionsfähigkeit.

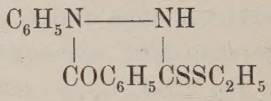
Durch längeres Kochen mit Alkohol oder Wasser, leicht mit Soda oder Alkali wird es herausgenommen und durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Dieselbe tritt nun nicht als solche ein, sondern es erfolgt eine Sprengung des Isodithiobiazolon-Ringes, wobei nach früheren Untersuchungen Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester resultiert:

---

1) Camphausen, Dissertation, Erlangen 1900.



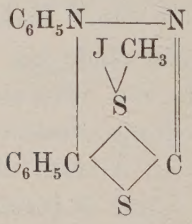
+ KOH

= KJ + 

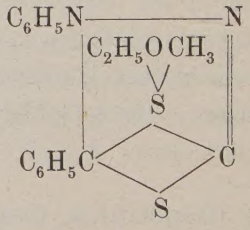
Der einfache Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl unter Erhaltung des Ringes scheint hier überhaupt nicht durchführbar.

Es wurden in dieser Richtung Versuche mit Soda und feuchtem Silberoxyd teils in ätherischer, teils in alkoholischer Lösung gemacht. Im ersten Falle wirken beide wie Alkali und es entsteht die vorher erwähnte Benzoylverbindung.

Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung resultiert bei Anwendung des Methylsulfiniumjodids die schon von Camphausen dargestellte Aethoxyverbindung:

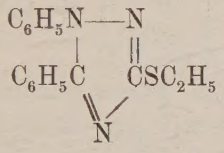


+ AgOH + C_2H_5OH

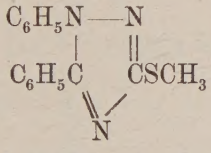
= AgJ + H_2O + 

Die oben angeführte Benzoylverbindung erhält man auch, wenn man Pyridin oder v. Meta-Xylidin auf das Aethylsulfiniumjodid einwirken lässt. Letztere Base weicht also in ihrem Verhalten charakteristisch vom Anilin ab, das ohne Schwierigkeit den im Ring gebundenen Schwefel ersetzt; zweifellos treten hier die beiden orthoständigen Methylgruppen dem Eintritt der Base in den Ring hindernd in den Weg.

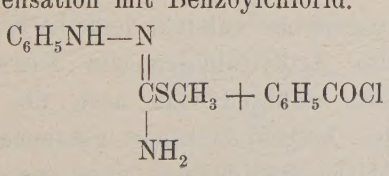
Erhitzt man das Aethylsulfiniumjodid mit alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr, so tritt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung und Jodwasserstoffabspaltung ein. Nach den Analysen und dem Verhalten der Verbindung dürfte ihr folgende Zusammensetzung zukommen:



Arbeitet man mit dem Methylsulfiniumjodid, so erhält man den analogen Körper:

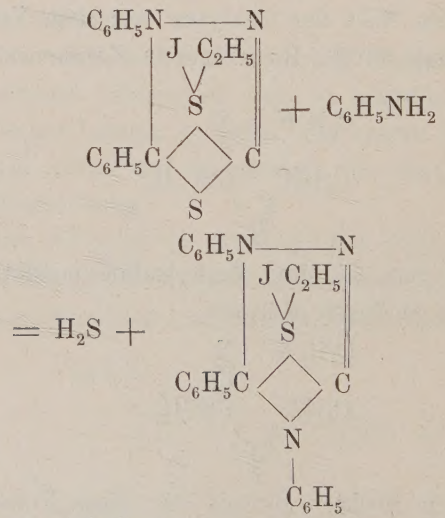


Um einen direkten Beweis für diese Konstitution zu haben, wurde versucht, diese Verbindung synthetisch zu erhalten und zwar aus dem Phenylthiosemicarbazid resp. der Methylverbindung des Phenylthiosemicarbazid durch Kondensation mit Benzoylchlorid.



Ich konnte aber zu keinem positiven Resultate kommen, da die Versuche einerseits an der Reindarstellung des methylierten Phenylthiosemicarbazid scheiterten und bei der weiteren Behandlung des Rohproduktes mit Benzoylchlorid nur ein rotes Öl erhalten werden konnte.

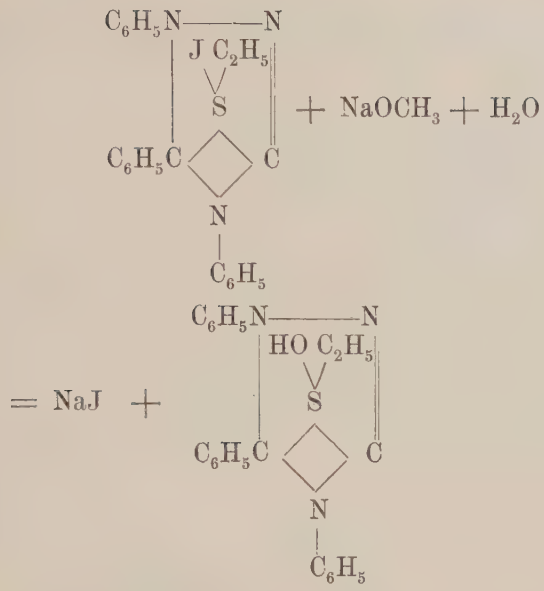
Wirkt Anilin auf das Aethylsulfiniumjodid ein, so reagiert es schon in der Kälte unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung, während das Jodatom nicht angegriffen wird. Es gelingt so eine Verbindung folgender Zusammensetzung zu erhalten:



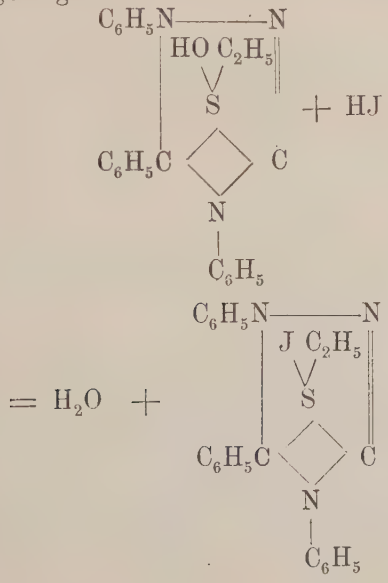
Durch Alkali kann das Jodatom leicht herausgenommen werden, während der Ring intakt bleibt.

Man erhält einen krystallisierenden Körper, bei dem das Jodatom durch Hydroxyl ersetzt ist.

Merkwürdigerweise entsteht derselbe Körper, wenn man auf das Aethylsulfiniumjodid Natriummethylat einwirken lässt, während man nach der beim Sulfiniumjodid des Isodithiobiazolons gesammelten Erfahrungen eine Methoxyverbindung hätte erwarten sollen.



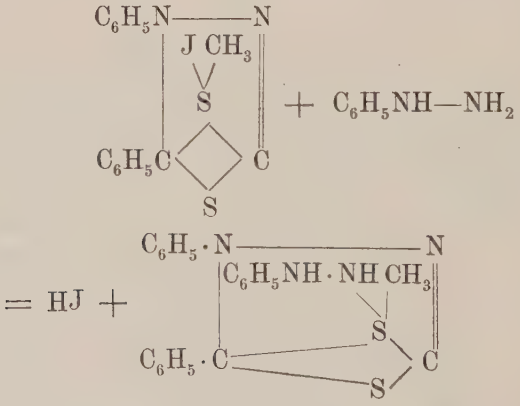
Aus dem Sulfiniumhydroxyd kann man mit Jodwasserstoffsäure leicht zu dem ursprünglichen Produkt zurückgelangen:



wodurch zugleich bewiesen ist, dass hier beim Ersatz des Jodatoms gegen Hydroxyl keine Ringsprengung stattgefunden hat.

In derselben Weise, wie bei der Einwirkung von Anilin, verläuft der Prozess beim Behandeln des Sulfiniumjodids mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, ortho- und para Toluidin.

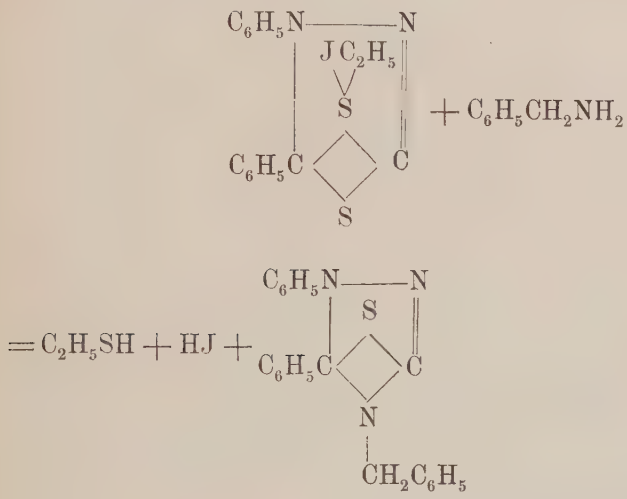
Wirkt Phenylhydrazin auf das Methylsulfiniumjodid in alkoholischer Lösung, so tritt nach kurzer Zeit Lösung ein, und es krystallisiert ein jodfreier Körper aus, der der Analyse zufolge dadurch entstanden ist, dass der Rest des Phenylhydrazins an die Stelle des Jods an den Schwefel getreten:



Von dieser Verbindung durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wieder zu dem ursprünglichen Jodid zurückzugelangen, misslang.

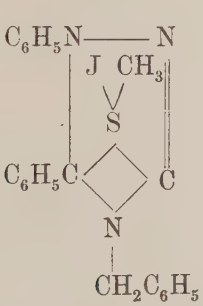
Ganz verschieden von den vorhergehenden Reaktionen verläuft der Prozess beim Behandeln des Aethylsulfiniumjodids mit Benzylamin. Es findet in diesem Falle nicht eine einfache Substitution des Jodatoms statt, sondern die Reaktion verläuft unter Austritt von Jodwasserstoff und Äthylmercaptan. Der Prozess

muss sich deshalb nach folgender Gleichung vollziehen:

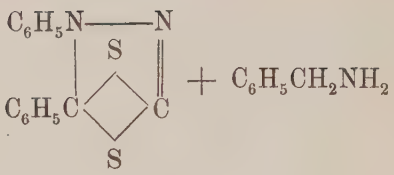


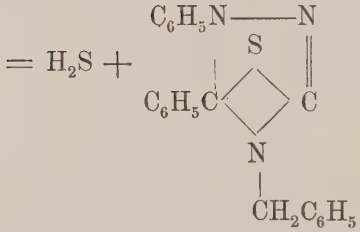
Dieses Triazolderivat vermag nun wieder Jodmethyl zu addieren.

Man erhält ein Sulfiniumjodid der Formel:

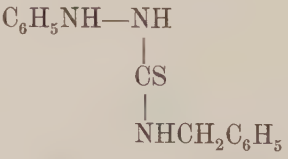


Man kann auch auf andere Weise zu dem Benzyltriazol gelangen, indem man auf das Diphenylisodithiobiazolon direkt Benzylamin in alkoholischer Lösung unter Zugabe von Bleioxyd einwirken lässt:





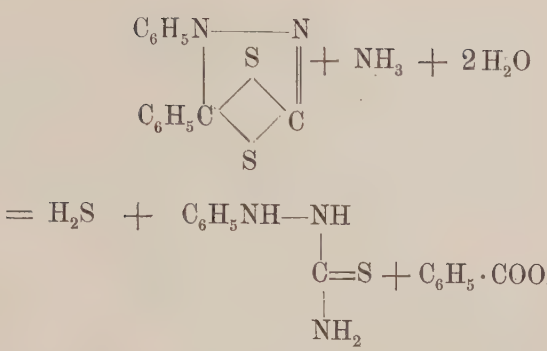
Erhitzt man das Diphenylisodithiobiazolon jedoch direkt mit Benzylamin, so gelangt man vorwiegend zu einem Körper, dem nach den Analysen folgende Zusammensetzung zukommt:



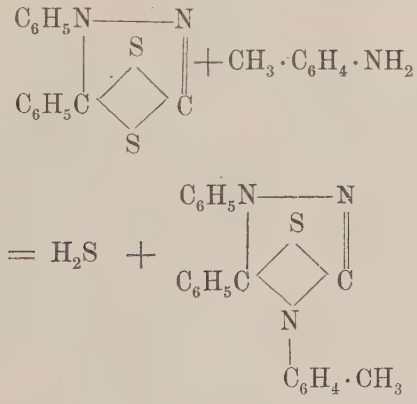
Diese Verbindung ist bereits als β-Phenylbenzylthiosemicarbazid[1]) bekannt.

In analoger Weise verläuft die Reaktion, wenn man das Diphenylisodithiobiazolon mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100° erhitzt. Es tritt unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung eine Ringspaltung ein, und man erhält neben anderen Produkten hauptsächlich Phenylthiosemicarbazid[2]).

1) Beilstein IV, S. 680.
2) Beilstein IV, S. 677



Ortho- und Para-Toluidin reagieren in der Hitze mit dem Diphenylisodithiobiazolon unter Schwefelwasserstoffentwicklung; ein Schwefelatom wird dabei durch den Rest des Amins ersetzt:



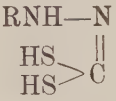
Den vorliegenden Versuchen ist zunächst folgendes zu entnehmen:

1. Das Isodithiobiazolon besitzt zwei auffallend reaktionsfähige Schwefelatome.

2. Beide Schwefelatome scheinen in Bezug auf die Additionsfähigkeit gegen Jodalkyl gleichwertig zu sein, wenigstens kann man dies aus dem Verhalten des Sulfiniumjodids gegen Benzylamin schliessen.

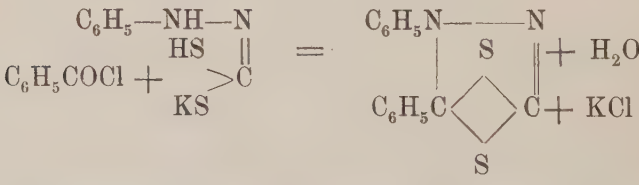
3. Da nun nach den bisherigen Erfahrungen eine Addition von Jodalkyl nur an den Schwefel der Sulfide, d. h. an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Schwefel erfolgt, so kommt man notgedrungen zu der eingangs angenommenen neuen Formel:

4. Diese Formel steht auch im besten Einklang mit der Thatsache, dass die Dithiocarbazinsäuren stets in der Hydrazonform:



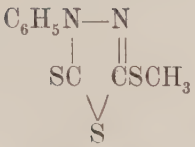
in Reaktion treten.

Die Synthese des Diphenylisodithiobiazolons aus phenyldithiocarbasinsaurem Kali und Benzoylchlorid muss sich demnach in folgender Weise vollziehen:



Obwohl alle bisher gefundenen Thatsachen mit dieser Annahme gut übereinstimmen, so schien es doch wünschenswert, das Verhalten anderer ähnlich konstituierter Verbindungen kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke schien ein naher Verwandter des Diphenylisodithiobiazolon, der Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols sehr geeignet:



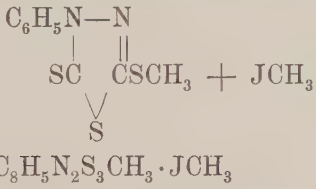
Dieser Körper ist zudem leicht darstellbar[1]) und durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Derselbe wurde mit Anilin und Benzylamin unter den gleichen Bedingungen wie das Diphenylisodithiobiazolon erhitzt und wäre zu erwarten gewesen, dass wie beim Diphenylisodithiobiazolon der eine Schwefel durch den Anilin- resp. Benzylaminrest ersetzt würde.

Es fand jedoch in beiden Fällen absolut keine Einwirkung statt und wurde jedesmal unverändertes Ausgangsprodukt erhalten.

Es kann hier also weder dem Schwefel der CS-Gruppe noch dem im Ring gebundenen die Reaktionsfähigkeit gegen Aminbasen eigen sein.

Weiterhin wurden Versuche mit Jodmethyl angestellt und zeigte es sich, dass der Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols thatsächlich die Fähigkeit besitzt, Jodalkyl zu addieren; mit Jodmethyl erhielt ich einen prachtvoll krystallisierenden Körper, dem nach den Analysen folgende Formel zukommt:

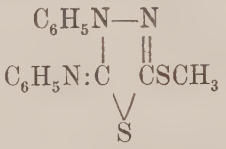


$$= C_8H_5N_2S_3CH_3 \cdot JCH_3$$

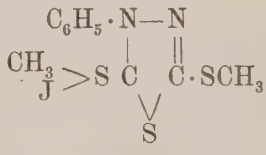
Derselbe besitzt nun ebenfalls grosse Reaktionsfähigkeit gegenüber Anilin und Benzylamin. Es tritt beim Zusammenbringen mit diesen Basen bereits in der

1) Berichte chem. Ges. 27; 2511.

Kälte Mercaptan-Entwicklung ein. Beim Behandeln mit Anilin resultiert ein jodfreier Körper, der identisch ist mit dem Phenylthiobiazolonanilthiomethan[1]):



Merkwürdig ist bei dieser Reaktion, dass der Anilin-Rest hier an Stelle des Schwefels der CS-Gruppe eingetreten ist, und sollte demnach dem oben erwähnten Jodmethylat die Konstitution



zukommen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sollen zur näheren Aufklärung angestellt werden.

Da sich aber der Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols gegenüber Anilin und Benzylamin anders verhält als das Diphenylisodithiobiazolon, so dürfte die Annahme, dass der Schwefel der CS-Gruppe im Diphenylisodithiobiazolon als sogenannter „Brückenschwefel“ vorliegt, d. h. je mit einer Valenz an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, gerechtfertigt sein.

1) Busch und Wolpert, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 313.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylthiosemicarbazid.

3 g Phenylthiosemicarbazid wurden in absolutem Alkohol suspendiert, etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl und genau 1 Mol. alkoholisches Kali, gelöst in absolutem Alkohol, zugegeben. Das Semicarbazid ging dabei in Lösung und wurde die anfangs schwachgelbe Lösung nach und nach dunkelrot. Die Flüssigkeit wurde längere Zeit tüchtig geschüttelt und schied sich nach und nach eine beträchtliche Menge Jodkalium aus. Dasselbe wurde abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser ersetzt und mit Äther bis zur Farblosigkeit extrahiert.

In die dunkelrote ätherische Lösung wurde bis zur schwachgelb Färbung Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Äther fast ganz verdampft und der Rückstand im Exsiccator in Schwefelwasserstoffatmosphäre aufbewahrt.

Der Rückstand bestand aus unverändertem Semicarbazid und einem roten Öle, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Der Versuch aus diesem Öl, in dem vermutlich der Methyläther des Phenylthiosemicarbazids

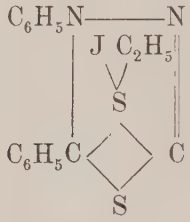
$$C_6H_5NH \cdot NHC \cdot (SCH_3) : NH$$

oder das durch Oxydation entstandene Azoderivat

$$C_6H_5N = N \cdot C(SCH_3) : NH$$

enthalten ist, durch Einwirkung von Benzoylchlorid ein krystallisierendes Derivat zu bekommen, führten zu keinem positiven Resultat.

Einwirkung von Jodäthyl auf Diphenylisodithiobiazolon.



2 g Diphenylisodithiobiazolon wurden fein verrieben, in absolutem Alkohol suspendiert, 1 g Jodäthyl (etwas mehr als 1 Mol.) zugegeben und bis zur Lösung unter Druck am Rückflusskühler gekocht. Nach ca. 10 Minuten, von beginnendem Sieden an gerechnet, war die Reaktion beendet. Beim Abkühlen der Lösung fiel auf Ätherzusatz ein gelbes Krystallmehl aus, das sich in der Kälte leicht in Chloroform mit tiefroter Farbe löst. Setzt man Äther bis zur beginnenden Trübung zu, so krystallisiert es in gelben, glänzenden Prismen, die bei 188° erweichen und bei 193°—194° zu einem roten Öle unter Zersetzung schmelzen.

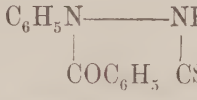
In Alkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich, unlöslich in Äther.

0,2168 g Substanz gaben 0,1198 Jodsilber,
0,3009 g Substanz gaben 0,3303 Ba SO_4,
0,2999 g Substanz gaben bei 17° und 738 mm B. 19 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S_2J$;:	Gefunden:
29,81% J	29,82% J
15,02 „ S	15,05 „ S
6,57 „ N	7,13 „ N.

Aus dem Sulfiniumjodid bildet sich unter verschiedenen Bedingungen der

Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester.



Wird das Jodid längere Zeit mit Alkohol energisch gekocht, so tritt allmählich Entfärbung ein und es krystallisiert ein jodfreier Körper aus, der aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisiert und den Schmelzpunkt 164° zeigt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther. Leicht löslich in wässerigem Alkali, durch Essigsäure wieder völlig abscheidbar.

Wird das Jodid mit Wasser gekocht, so tritt Entfärbung ein und es resultiert ein Körper, der identisch ist mit dem soeben beschriebenen.

Erwärmt man das Jodid gelinde mit wässerigem Alkali, so erfolgt bald Entfärbung und Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure im Überschuss scheidet sich ein weisser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, Verhalten wie oben und Schmelzpunkt 164° zeigt.

0,2137g Substanz gaben bei 19° und 741mm B. 17,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2O$:	Gefunden:
8,86% N	9,11% N.

Bei der Darstellung des Sulfiniumjodids ist es angezeigt, keine allzugrossen Mengen Diphenylisodithio-

biazolon auf einmal in Angriff zu nehmen, da durch eventuelles längeres Erhitzen leicht Zersetzung eintritt.

Einwirkung von Pyridin auf das Methylsulfiniumjodid.

1 g Jodid wird in der erforderlichen Menge Pyridin unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Die dunkelgelbe Lösung wurde dabei immer heller, bis schliesslich ein hellgelber Körper ausfiel, der aus Alkohol umkrystallisiert und mit Tierkohle gekocht, den Schmelzpunkt 199° zeigte. Derselbe enthielt kein Jod mehr. Es ist anzunehmen, dass das Pyridin hier wie Alkali unter Sprengung des Ringes wirkte und der Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N—NH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \quad CSSCH_3 \end{array}$$

entsteht[1]).

In analoger Weise wirkt v-meta Xylidin auf das Ätylsulfiniumjodid ein. Erhitzt man das Äthylsulfiniumjodid mit v-meta Xylidin längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Es wurde 5 6 Stunden erhitzt und war von 2,0 Jodid sehr wenig verändert. Die beiden Körper wurden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt und es resultierte neben dem unveränderten Jodid ein jodfreier Körper, der den Schmelzpunkt 165° zeigt. Derselbe ist löslich in verdünntem Alkali und aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem oben beschriebenen Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester:

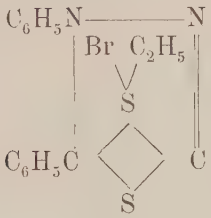
$$\begin{array}{l} C_6H_5N—NH \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5CO \quad CSSC_2H_5 \end{array}$$

1) Journ. f. pr. Ch. 61, 341.

Da die vorhandene Menge nur zu einer Schmelzpunktbestimmung ausreichte, so konnte der Körper nicht näher untersucht werden.

Es zeigt sich hier also in charakteristischer Weise wie dem Eintritt des genannten Xylidins in das Biazolmolekül im Gegensatz zum Anilin ein erheblicher Widerstand entgegengesetzt wird.

Einwirkung von Bromäthyl auf Diphenylisodithiobiazolon.



3 g Diphenylisodithiobiazolon wurden in absolutem Alkohol suspendiert und mit 2,0 Bromäthyl 4—5 Stunden im Einschlussrohr bei 100° (Wasserbadofen) erhitzt. Aus der gelbgefärbten Lösung fiel beim Abkühlen und auf Zusatz von Äther ein gelber Körper aus, der sich in der Kälte leicht in Chloroform löst.

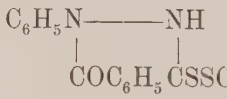
Auf Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung krystallisiert derselbe in farblosen Prismen aus, die 185°—187° zu einem roten Öle unter Zersetzung schmelzen.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1630 g Substanz gaben 0,0777 Bromsilber,
0,1163 g Substanz gaben bei 18° und 728 mm B. 7,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2S_2Br$:	Gefunden:
21,10 % Br	20,28 % Br
7,38 „ N	7,50 „ N.

Wird das Sulfiniumbromid gelinde mit wässerigem Alkali erwärmt, so geht es in Lösung und auf Zusatz von Essigsäure fällt ein farbloser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, bei 164° schmilzt.



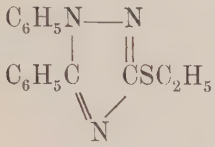
$$C_6H_5N\text{———}NH$$
$$|\qquad\qquad|$$
$$COC_6H_5\,CSSC_2H_5.$$

Einwirkung von Natriumäthylat auf das Äthylsulfiniumjodid.

1 g Jodid wurde mit einer erkalteten Lösung von 1 Mol. metallischem Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Durch kräftiges Schütteln trat nach und nach farblose Lösung ein. Dieselbe wurde mit viel Wasser versetzt und mit Äther bis zur Farblosigkeit extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand mit etwas Alkohol aufgenommen. Es schied sich stets ein gelbes Öl ab, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Versetzt man dieses gelbe Öl mit etwas alkoholischer Salzsäure, so tritt sofort Lösung ein und auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung. Beim Kochen wird die Flüssigkeit bald klar und es scheidet sich ein gelblichweisser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 164° zeigt und identisch mit dem Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylester ist.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Äthylsulfiniumjodid.



5 g Jodid wurden in ca. 50 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst und 3—4 Stunden im Rohr bei 100° (Wasserbadofen) erhitzt. Beim Öffnen der Röhre konnte eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen werden. Die schwach gelbgefärbte Lösung wurde mit viel Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine gelblichweisse flockige Masse ab, die nach und nach in rötlichweiss überging.

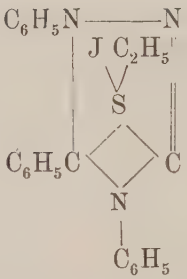
Aus verdünntem Alkohol erhält man schwach rosa gefärbte vierseitige Prismen, die bei 99°—100° schmelzen. Dieselben sind sehr leicht in Alkohol und Äther löslich.

In Essigsäure gelöst, fällt auf Zusatz von Ammoniak der Körper unverändert wieder aus. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird er nicht verändert.

0,2247 g Substanz gaben bei 21° und 737 mm B. 30,3 ccm Stickstoff,
0,2420 g Substanz gaben 0,2066 $BaSO_4$,
0,1486 g Substanz gaben 0,0764 H_2O u. 0,3740 CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3S$:	Gefunden:
14,94 % N	14,87 % N
11,38 „ S	11,69 „ S
5,33 „ H	5,71 „ H
68,32 „ C	68,64 „ C.

Einwirkung von Anilin auf das Äthylsulfiniumjodid.



3 g Jodid wurden mit der gleichen Menge Anilin übergossen und konnte bereits in der Kälte eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen werden. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade ca. $^1/_2$ Stunde erwärmt, so dass eine H_2S-Entwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die rotgelbe Lösung ging dabei in hellgelb über und schieden sich beim Erkalten gelbliche Krystalle ab. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Anilin wurde die ganze Masse mit Essigsäure und Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt.

Aus Chloroform unter Alkoholzusatz umkrystallisiert, erhält man den Körper in schwach gelbgefärbten Prismen, die bei 295° erweichen und bei 304° unter Zersetzung schmelzen.

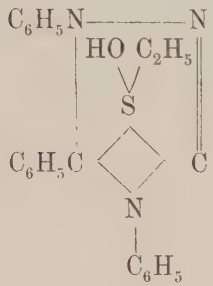
Schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther.

0,2079 g Substanz gaben 0,1015 Jodsilber,

0,2049 g Substanz gaben bei 17,5° und 740 mm B. 16 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_3SJ$:	Gefunden:
26,18 % J	26,35 % N
8,65 „ N	8,80 „ N.

Sulfiniumbase.



5 g Jodid wurden in der Kälte in verdünntem alkoholischen Kali (ca. 2 Mol.) gelöst. Die Lösung nahm nach und nach eine rötlichbraune Färbung an und schieden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Jodkalium ab. Die Flüssigkeit wurde mit viel Wasser versetzt, der Niederschlag nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und auf Thon getrocknet.

Aus Benzol erhält man auf Zusatz von Gasolin farblose vierseitige Blättchen, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen.

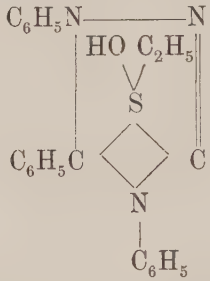
Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther.

Wird die Hydroxylverbindung in Alkohol gelöst und in der Kälte konzentrierte Jodwasserstoffsäure zugesetzt, so resultiert sofort das ursprüngliche Jodid mit dem Schmelzpunkte 304°.

0,2003 g Substanz gaben 0,5162 CO_2 u. 0,1149 H_2O,
0,1287 g Substanz gaben bei 21° und 739 mm B. 13,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3SO$:	Gefunden:
5,6 % H	6,37 % H
70,40 „ C	70,28 „ C
11,36 „ N	11,50 „ N.

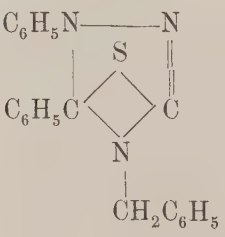
Einwirkung von Natriummethylat auf das Sulfiniumjodid des Anil-Triazols.



1 g Triazol wurde in wenig Methylalkohol gelöst, 2 Mol. Na, gelöst in Methylalkohol, zugegeben und einige Minuten kräftig geschüttelt. Es trat fast sofortige Lösung ein. Die rötlichgelbe Lösung wurde mit viel Wasser versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Es schied sich ein rötlichgelber Körper aus, der aus Benzol auf Zusatz von Gasolin in farblosen Blättchen auskrystallisiert, die bei 150°—152° unter Zersetzung schmelzen.

Löst man den Körper in etwas Alkohol und fügt konzentrierte Jodwasserstoffsäure in der Kälte hinzu, so resultiert sofort das ursprüngliche Ausgangsprodukt vom Schmelzpunkt 304°.

Einwirkung von Benzylamin auf das Äthylsulfiniumjodid.

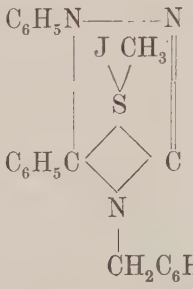


2 g Jodid wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Benzylamin versetzt. Sofort trat starke Erwärmung und beim Schütteln Lösung ein unter reichlicher Mercaptanentwicklung, die durch Bildung eines orangegelben, an der Luft verschwindenden Niederschlags auf Bleipapier zu erkennen war. Nach einiger Zeit erstarrte die ganze Masse beim Schütteln mit Wasser und Essigsäure zu einer gelblichweissen Gallerte.

Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man schwach gefärbte, diamantglänzende, stark lichtbrechende Nadeln, die bei 236° schmelzen. Dieselben sind sehr leicht in Chloroform, schwer in Alkohol löslich und unlöslich in Äther.

Man kann denselben Körper auch sehr leicht erhalten, indem man direkt in alkoholischer Lösung arbeitet, woraus derselbe sehr schön auskrystallisiert.

Lässt man auf obigen Körper Jodmethyl einwirken, so erhält man das bereits von Kamphausen[1]) dargestellte Sulfiniumjodid, welches bei 176° unter Zersetzung schmilzt:

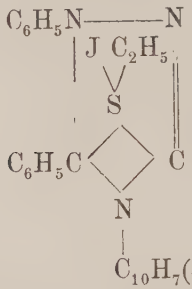


0,1776 g Substanz gaben bei 22° und 739 mm B. 20,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
12,24 % N	12,51 % N.

1) Inaug.-Dissert., Erlangen 1900.

Einwirkung von α-Naphtylamin auf das Äthylsulfiniumjodid.



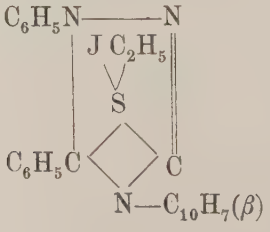
2 g Jodid wurden mit 2,0 α-Naphtylamin solange am Wasserbade erhitzt, bis eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Die Reaktion dauerte ca. 3—4 Stunden. Das rötlichgelbe Öl erstarrte nach dem Erkalten und ging auf Zusatz von etwas Alkohol nach und nach in Lösung, aus der ein gelblichweisser Körper ausfiel.

Aus Alkohol umkrystallisiert schieden sich gelbgefärbte 4seitige Blättchen aus, die bei 278° schmelzen, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther sind.

0,1347 g Substanz gaben 0,0583 Jodsilber.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
23,73 % J	23,38 % J.

Einwirkung von β-Naphtylamin auf das Äthylsufiniumjodid.



Gleiche Teile Jodid und β-Naphtylamin wurden solange am Wasserbade erwärmt, bis eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Nach etwa 4 Stunden war die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten erstarrte das rotbraune Öl und konnte dasselbe auf Zusatz von Alkohol in einen gelblichweissen Körper umgewandelt werden, der sich auf Zusatz von Äther vermehrte.

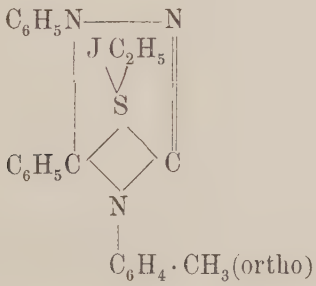
Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man schwachgelb gefärbte Nadeln, die bei 208° schmelzen.

Dieselben sind löslich in heissem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

0,1576 g Substanz gaben bei 15° und 744 mm B. 11,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
7,85 % N	8,17 % N.

Einwirkung von Ortho-Toulidin auf das Äthylsulfiniumjodid.



2 g Jodid wurden mit der gleichen Menge Ortho-Toluidin versetzt und konnte bereits in der Kälte eine Reaktion beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde noch am Wasserbade solange erhitzt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr nachzuweisen war, was nach

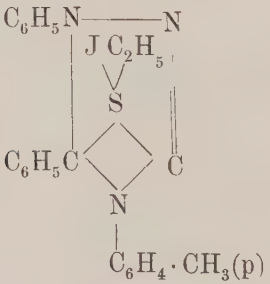
ca. 2 Stunden der Fall war. Das rotbraune Öl wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure kräftig geschüttelt, bis es zu einer gelblichweissen Masse erstarrte.

Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man farblose Blättchen, die bei 245° schmelzen. Dieselben sind sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in Chloroform, unlöslich in Äther.

0,1581 g Substanz gaben bei 17° und 736 mm B. 12,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
8,41 % N	8,87 % N.

Einwirkung von Para-Toluidin auf das Äthylsulfiniumjodid.



2,0 Jodid und 2,0 Para-Toluidin wurden gut gemischt solange am Wasserbade erhitzt, bis eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Nach einer Stunde war die Reaktion beendet und wurde das rötlichgelbe Öl nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure kräftig geschüttelt, bis dasselbe zu einer gelblichen Masse erstarrte.

Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man fast farb-

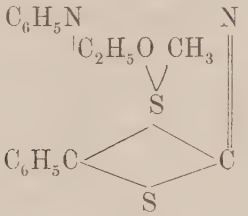
lose Prismen, die bei 250° erweichen und bei 256° zu einem roten Öle unter Zersetzung schmelzen.

Dieselben sind leicht in heissem Alkohol und Chloroform löslich, unlöslich in Äther.

0,1539 Substanz gaben bei 19° und 744 mm B 11,9 ccm Stickstoff.

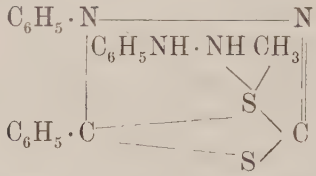
Berechnet für $C_{23}H_{22}N_3SJ$:	Gefunden:
8,41 % N	8,69 % N.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Methylsulfiniumjodid.



1 g Jodid wird in der entsprechenden Menge heissen Alkohol gelöst und zwar wird soviel Alkohol zugegeben, so dass nach dem Erkalten keine Abscheidung stattfindet. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit einem Überschusse von feuchtem Silberoxyd ca. 1 Stunde kräftig geschüttelt. Die dunkelgelbe Lösung geht dabei allmählich in hellgelb über. Vom Silberoxyd wird abfiltriert und die alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt. Es tritt eine milchige Trübung ein und wird die Flüssigkeit mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Der Äther wird getrocknet und zum grössten Teil abdestilliert. Aus dem Rückstand erhielt man einen krystallinischen Körper, der aber nur zu einer Schmelzpunktbestimmung ausreichte und bei 105° schmilzt. Derselbe ist mit der von Kamphausen dargestellten Äthoxyverbindung identisch.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methylsulfiniumjodid.



1 g Jodid wird in Alkohol suspendiert und etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt schwache Erwärmung ein und durch kräftiges Schütteln geht das Jodid bald in Lösung und krystallisiert ein gelber Körper aus. Das ganze Reaktionsgemisch wird mit Essigsäure und Wasser durchgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält gelbgefärbte Blättchen, die bei 143°—144° schmelzen.

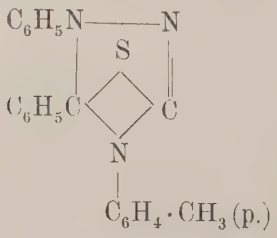
Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Äther.

0,1355 g Substanz gaben 0,1588 $BaSO_4$,

0,1576 g Substanz gaben bei 19° und 732 mm B. 20,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4S$:;	Gefunden:
16,32% S	16,08 % S
14,28 „ N	14,17 „ N.

Einwirkung von Para-Toluidin auf Diphenylisodithiobiazolon.



2 g Diphenylisodithiobiazolon werden mit 2 Mol. para-Toluidin gut gemischt im Ölbade bei 160°—180° solange erhizt, bis eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion dauerte 10—12 Stunden. Das nach dem Erkalten festgewordene Reaktionsgemisch wird mit verdünnter Essigsäure digeriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man gelbe Prismen, die bei 301° bis 303° unter Zersetzung zu einem roten Öle schmelzen. Dieselben sind sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht in Chloroform.

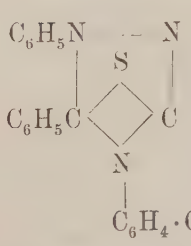
0,2213 g Substanz gaben 0,1565 $BaSO_4$,

0,1692 g Substanz gaben bei 14° und 731 mm B. 18 ccm Stickstoff,

0,1577 g Substanz gaben 0,079 H_2O u. 0,4244 CO_2.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
9,33 % S	9,67 % S
12,24 „ N	12,36 „ N
4,95 „ H	5,56 „ H
73,46 „ C	73,39 „ C

Einwirkung von Ortho-Toluidin auf das Diphenylisodithiobiazolon.



1 g Diphenylisodithiobiazolon wird mit 2 Mol. Ortho-Toluidin im Ölbade bei 180° 12 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die etwas flüssige Masse mit

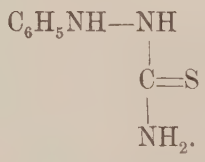
verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt, wobei die Flüssigkeit zu einer schwarzbraunen, harzigen Masse erstarrt. Aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe, diamantglänzende Prismen, die bei 249°—250° unter Zersetzung zu einem roten Öle schmelzen.

0,1713 g Substanz gaben bei 16° und 732 mm B. 18,9 ccm Stickstoff,

0,1765 g Substanz gaben 0,1169 $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
12,24 % N	12,38 % N
9,33 „ S	9,09 „ S.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Diphenylisodithiobiazolon.



5 Teile Diphenylisodithiobiazolon wurden im Rohr bei 100° (Wasserbadofen) mit ca. 50 ccm alkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden erhitzt. Das Isobiazolon ging dabei in Lösung und konnte beim Öffnen der Röhre eine Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen werden. Die alkoholische Flüssigkeit wurde eingeengt und der Rückstand zur Entfernung etwas abgeschiedenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff digeriert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

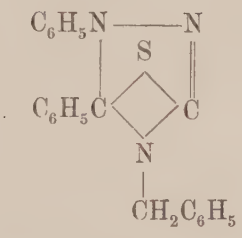
Man erhielt weisse Nadeln, die bei 201° unter Zersetzung schmelzen.

Dieselben sind in Äther, Chloroform, Benzol schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Der Körper wurde als Phenylthiosemicarbazid ermittelt.

0,1732 g Substanz gaben bei 16,5° und 738 B. 38,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_9N_3S$:	Gefunden:
25,14 % N	25,29 % N.

Einwirkung von Benzylamin auf Diphenylisodithiobiazolon bei Gegenwart von Bleioxyd.



1 g Diphenylisodithiobiazolon wird in der entsprechenden Menge Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Benzylamin unter Zusatz von Bleioxyd 2 Stunden am Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Es findet eine deutliche Abscheidung von PbS statt und geht die dunkelrote Farbe der Lösung nach und nach in hellgelb über. Vom Schwefelblei wird heiss abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol mehrmals umkrystallisiert.

Man erhält stark lichtbrechende weisse Oktaeder, die bei 236° schmelzen.

Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther. Diese Verbindung

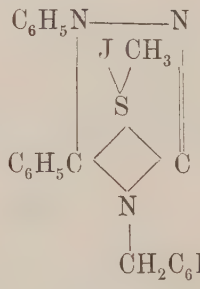
ist identisch mit dem aus dem Sulfiniumjodid mit Benzylamin erhaltenen Körper.

0,1657 g Substanz gaben 0,1151 $BaSO_4$,

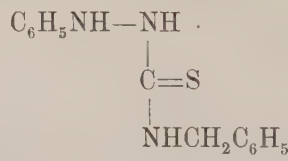
0,1072 g Substanz gaben bei 14° und 722 mm B. 12,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
9,33 % S	9,53 % S
12,24 „ N	12,71 „ N.

Lässt man auf diesen Körper Jodmethyl einwirken, so erhält man eine Verbindung, die bei 176° schmilzt, Jod enthält und identisch mit der von Kamphausen dargestellten ist:



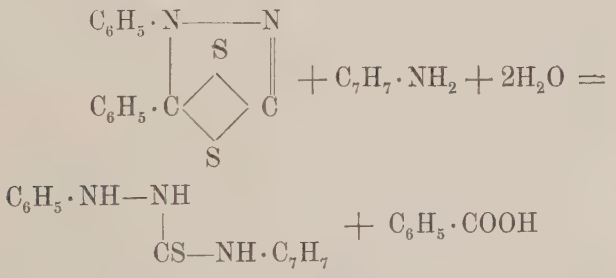
Einwirkung von Benzylamin auf Diphenylisodithiobiazolon.



1 g Diphenylisodithiobiazolon wurde mit $1^1/_2$ Mol. Benzylamin solange am Wasserbade erhitzt, bis eine Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die Reaktion war nach 10stündigem Erwärmen beendet. In der gelben Schmelze hatten sich derbe Krystalle abgeschieden. Zur Entfernung

des überschüssigen Benzylamins wurde die Masse mit Äther behandelt, wobei das in Äther fast unlösliche Reaktionsprodukt als ein gelber Krystallbrei zur Abscheidung kam. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt aus zwei verschiedenen Körpern bestand, der eine (a) krystallisierte in derben, zu Drusen vereinigten, spiessigen Krystallen, der andere (b) in wasserhellen glänzenden Säulen. Die Trennung gelang durch Behandeln des Gemenges mit Chloroform, von dem der Körper b viel leichter aufgenommen wird.

a wird aus Alkohol bei langsamem Auskrystallisieren in glasglänzenden, zu Büscheln vereinigten Säulen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 162° liegt. Der Analyse zufolge liegt Phenylbenzylthiosemicarbazid $C_6H_5 \cdot NH—NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ vor. Das Ringmolekül des Isodithiobiazolons ist demnach durch Benzylamin unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit im Sinne folgender Gleichung aufgespalten worden



Das resultierende Semicarbazid ist identisch mit der von Dixon (Berichte d. d. chem. Ges. 26 Ref. 614) durch Umlagerung des labilen α-Phenylbenzylthiosemicarbazids dargestellten stabilen β-Verbindung.

0,1777 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3S$:	Gefunden
16,40 % N	16,74 % N.

Die oben erwähnte Substanz b krystallisiert aus Alkohol in prächtig diamantglänzenden farblosen Nadeln, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen, nach dem Trocknen beim Berühren mit einem festen Gegenstand innerhalb weniger Sekunden in ein aus kleinen Prismen bestehendes Krystallpulver zu zerfallen. Der Körper ist identisch mit dem aus Diphenylisodithiobiazolon und Benzylamin bei Gegenwart von Bleioxyd entstehenden Triazolonderivat, das oben beschrieben wurde.

Einwirkung von Anilin auf den Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols.

1 g Methyläther wurde mit 2 Mol. Anilin im Ölbade längere Zeit (6—8 Stunden) bei 180° erhitzt. Aus der Flüssigkeit krystallisierten nach dem Erkalten rötlichweisse Krystalle aus, die nach dem Behandeln mit verdünnter Essigsäure, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 108°—110° zeigten und sich als unverändertes Ausgangsprodukt erwiesen.

Es wurde ein weiterer Versuch angestellt und statt im Ölbade 1 Stunde über freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Es konnte nach dem Behandeln wie oben auch nur wieder unveränderter Methyläther erhalten werden.

Schliesslich wurde noch folgender Versuch angestellt:

1 g Methyläther wurde in Alkohol gelöst, 2 Mol. Anilin und ein Überschuss von PbO zugegeben und 2—3 Stunden am Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Nach dem Entfernen des Bleioxyds und öfteren

Umkrystallisieren konnte auch nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten werden.

Einwirkung von Benzylamin auf den Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols.

Es wurden wie bei der Einwirkung von Anilin verschiedene Versuche, teils mit, teils ohne Bleioxyd ausgeführt, die aber zu keinem Resultate führten und bei denen stets unverändertes Ausgangsprodukt erhalten wurde.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols.

$$C_8H_5N_2S_3CH_3 \cdot CH_3J \cdot$$

1 g Methyläther wurde in etwas Methylalkohol suspendiert und mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl im Rohr bei 100° (Wasserbadofen) 2 Stunden erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten nach dem Erkalten schwach gelbgefärbte, diamantglänzende Prismen aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 135°—136° zeigten. Dieselben sind sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in Chloroform, unlöslich in Äther.

Es wurde die Methylierung auch unter Druck am Wasserbade ausgeführt und wurde ebenfalls derselbe Körper erhalten.

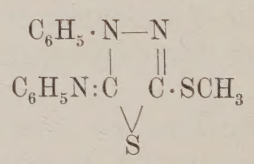
Da der Methyläther des Phenyldithiobiazolonthiols die Fähigkeit besitzt, noch Jodmethyl zu addieren, so versuchte ich obigen Körper direkt durch Behandeln des Kaliumsalzes des Phenyldithiobiazolonthiols mit 2 Molekülen Jodmethyl zu erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Kaliumsalz in etwas Methylalkohol gelöst und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl zugegeben. Beim Schütteln scheidet sich sofort der Methyläther in prachtvollen Krystallen ab. Die ganze Reaktionsmasse wurde nun am Wasserbade unter Druck erhitzt. Nach ca. 1 Stunde ging der Methyläther in Lösung und es schieden sich nach und nach gelbe Krystalle ab. Nach zwei Stunden war die Umsetzung vollständig erfolgt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Äther im Überschuss versetzt, die abgeschiedene Krystallmasse mit Wasser gut gewaschen, wobei das ausgeschiedene Jodkalium in Lösung ging. Die zurückgebliebenen gelben Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt wie vorher gelbliche, diamantglänzende Prismen, die bei 135° bis 136° unter Zersetzung schmelzen.

0,1856 g Substanz gaben 0,1139 Jodsilber,
0,2210 g Substanz gaben bei 21° und 740 mm B. 14,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2S_3J$:	Gefunden:
33,24 % J	33,13 % J
7,32 „ N	7,47 „ N.

Einwirkung von Anilin auf das Sulfiniumjodid des Phenyldithiobiazolonthiomethan.



2 g Jodid wurden mit 1,0 Anilin übergossen. Es tritt starke Mercaptan-Entwicklung ein, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade immer zunimmt. Es

wurde nun solange erwärmt, bis eine Mercaptan-Entwicklung nicht mehr nachgewiesen werden konnte, was nach ca. 20 Minuten der Fall war. Die gelblichbraune Krystallmasse wurde mit Essigsäure einige Zeit kräftig geschüttelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt farblose Nadeln, die bei 68° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Busch und Wolpert[1]) beschriebenen Phenylthiobiazolon-Anilthiomethan.

1) Ber. 34, 313.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor M. Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Professor Dr. M. Busch, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Albert Hermann Spitta, Sohn des Fabrikbesitzers und kgl. Kommerzienrats Hermann Spitta, und dessen Ehegattin Jenny, geb. Farnbacher, evangelischer Konfession, bin am 10. Oktober 1873 in Neumarkt, Oberpfalz geboren, besuchte das Gymnasium und Realgymnasium zu München und Nürnberg, und widmete mich dann dem Apothekerberufe. Nach vorschriftsmässig absolvierter Lehr- und Konditionszeit bezog ich im Herbste 1896 die Universität München und bestand daselbst 1898 das pharmazeutische Staatsexamen. Im Herbste 1898 setzte ich meine Studien in Erlangen fort, bestand im November 1899 das chemische Verbandsexamen und legte vorliegende Arbeit im Mai 1901 einer hohen philosophischen Fakultät zur Erlangung des Doktorgrades vor.